

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117738

(P2000-117738A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 9 B 17/00	Z A B	B 2 9 B 17/00	Z A B 4 D 0 0 4
B 0 9 B 3/00		B 0 9 B 3/00	3 0 2 A 4 F 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-292195

(22) 出願日 平成10年10月14日 (1998.10.14)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 池松 武司

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 藤沢 剛士

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

Fターム (参考) 4D004 AA07 AB05 AB06 AB10 CA24

CA50 DA02 DA06 DA07

4F301 AA13 AA14 AA15 AC11 BA21

BF20 BG60

(54) 【発明の名称】 プラスチック廃棄物の処理法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物から成る複合難燃剤を含むプラスチック廃棄物から、プラスチック成分の分解を出来るだけ押さえながら、ハロゲン及びアンチモンを効率的に分解除去する方法の提供。

【解決手段】 ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物を減圧下に熱分解することとを特徴とするハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物の処理法とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物を減圧下に熱分解することとを特徴とするプラスチック廃棄物の処理法

【請求項 2】 100 mmHg 以下の圧力で熱分解することとを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック廃棄物の処理法

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物の処理法に関する。プラスチックは、例えば家電製品および事務機器のハウジングの他、各種用途に広く用いられている。しかし、一般にプラスチックのみから成る材料は燃焼し易く、火災対策のため用途によっては難燃剤が混合されている。この難燃剤の代表例の一つとしてハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物から成る複合難燃剤がある。

【0002】本発明はこの様なハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物の処理方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】廃棄されたプラスチックは、各種用途に使用後、従来は埋め立てあるいは焼却処分されるのが通常であった。しかし、近年埋め立てする場所の不足あるいは埋め立て地周辺の環境等が問題視される様になった。また、プラスチック廃棄物を焼却する場合には、その燃焼熱が大きいと焼却炉の温度が上がり、炉の耐久性が低下を来す。さらには廃ガス、焼却灰処理等の問題が顕在化するようになった。

【0004】このため、廃棄されたプラスチックを何らかの方法でリサイクルしようとする試みが数多くなされている。この具体的な例としては、マテリアルリサイクル（再使用）、ケミカルリサイクル（例えば、分解油として、その化学原料あるいは燃料への再使用）およびサーマルリサイクル（例えば、固形燃料として再使用）等がある。

【0005】しかし、これらのリサイクル技術は、それぞれに問題を残している。マテリアルリサイクルする場合、プラスチック廃棄物は劣化や不純物のコンタミが起こり、何らかの性能低下は避けられない。そのため、一般にリサイクルしたプラスチック廃棄物は敷石や公園の柵、ベンチ、あるいは植木鉢といった、さほどに安全上の性能が要求されない用途に限定されるのが現状である。

【0006】ケミカルリサイクルにおいては、熱分解油化された油はその組成、性状により化学原料としてのリサイクル、あるいは油燃料としてのリサイクル等に利用できる。この様なプラスチック廃棄物の熱分解油化はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の種々の

熱分解性のプラスチック廃棄物で技術的に公知なものとなっている。しかし、ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物を熱分解した場合、プラスチック廃棄物の熱分解と並行して、難燃剤の熱分解が起こる。このため、熱分解オイルにハロゲンやアンチモン化合物の混入が避けられないため、熱分解油の利用時の極めて大きな障害となる。

【0007】サーマルリサイクルとしては、プラスチック廃棄物の固体燃料としての利用がある。例えば、プラスチック廃棄物を製鉄溶鉱炉のコークス代替の燃料に用いる方法等が知られている。しかし、プラスチック廃棄物がハロゲンやアンチモンを含む場合、燃料としての使用には極めて大きな障害がある。このようなプラスチック廃棄物を燃料に用いると、含まれているハロゲン系難燃剤からは、ハロゲン化水素等の腐食性ガスが発生し、設備の腐食問題を起す。また、その廃ガスは各種のハロゲン化合物を含むことになり、廃ガスの無害化処理が必要となる等の問題が発生する。また、含まれているアンチモン酸化物は、アンチモン酸化物あるいはアンチモンのハロゲン化物の形で、フュームあるいは粉塵となり、廃ガスに含まれる。これらは毒性が高いため、除塵等による廃ガスの高度な無害化処理が必要となる。また灰分中のアンチモン残渣も、例えば埋め立て処分する場合には、溶出を防ぐために、何らかの対策が必要となる。

【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を引き起こすハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物の処理法を提供することを目的とする。具体的には、ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物から成る複合難燃剤を含むプラスチック廃棄物から、プラスチック成分の分解を出来るだけ押さえながら、ハロゲン及びアンチモンを効率的に分解除去する方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】一般に、難燃剤を含まないプラスチック表面を火炎が加熱した場合、プラスチックの表面は熱分解して分解ガスが発生する。この分解ガスが燃えることがプラスチックの初期段階の燃焼である。ハロゲン系難燃剤を含むプラスチックはプラスチックの熱分解、ガス化に先立って、もしくは並行してハロゲン系難燃剤が分解してハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス等が発生する。共存するアンチモン酸化物は、ハロゲンガスあるいはハロゲン化水素ガスと反応してハロゲン化アンチモンガスが生成する。これらのガスが燃焼の化学反応連鎖を断ち切る。このことがハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物からなる複合難燃剤の機能発現機構の一般的な考え方である。

【0010】この様な難燃機構からして、一般に難燃剤は、それを含むプラスチックよりも若干低い温度で熱

3  
分解するように選定される場合が多い。それ故、熱分解装置でハロゲン系難燃剤の熱分解温度以上、プラスチックの熱分解温度以下で熱分解すればハロゲンと共にアンチモンを選択的に除去が出来るとの考えに至る。しかしながら実際には、この温度で難燃剤を分解させても、プラスチック廃棄物からアンチモンは十分には除去できないことが検討の結果判明した。また、プラスチック廃棄物から、プラスチックの分解を押さえながら、選択的にアンチモンを除去しようとすると、その揮発性は十分なものとはいえず、このためさらに熱分解温度を上げる  
10 と、プラスチックの熱分解、留出が起き、この結果、十分にアンチモンを除去しようとすると、回収率が顕著に低下することになる。

【0011】これを解決するためにさらに検討した結果、熱分解温度を難燃剤の熱分解温度以上、プラスチックの熱分解温度以下とし、かつ熱分解槽の圧を下げることで、プラスチック廃棄物からハロゲン及びアンチモンを極めて効率的に除けることを見出したし、本発明に到達した。即ち、本発明は下記に示す通りである。

【0012】1. ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含む減圧下に熱分解することによることを特徴とするハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物の処理法。

2. 100 mmHg以下の圧力で熱分解することの特徴とする上記1記載のハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物の処理法。

【0013】本発明のプラスチック廃棄物の処理法で処理できるプラスチックは特に限定しない。熱分解性のプラスチックであればいずれでも構わない。また、何らの難燃剤も含有しないプラスチック廃棄物、または非ハロゲン系難燃剤を含有するプラスチック廃棄物が混入されていてもよい。良好に処理できるプラスチックはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート等を挙げることができる。特に良好に処理できるプラスチックはポリスチレンである。またこれらのプラスチックを主成分として含む混合物であっても構わない。

【0014】ハロゲン系難燃剤は、その化学構造中にハロゲン原子、特に塩素原子あるいは臭素原子を有する有機化合物である。ハロゲン系難燃剤は含まれるハロゲン種から臭素系難燃剤と塩素系難燃剤とに分類できる。ハロゲン系難燃剤の代表的例は“西沢仁：増補新版ポリマーの難燃化（大成社）”69～79頁、（1992）に記載がある。臭素系難燃剤の具体的代表例としてはテトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルエーテルがある。塩素系難燃剤の具体的代表例としては塩素化パラフィン、パークロシクロデカンがある。

【0015】また、通常リン系難燃剤に分類されるがリン系ハロゲン含有難燃剤も、ハロゲン原子を含む限り、本願では、ハロゲン系難燃剤の範疇に含む。その代表例

は“西沢仁：増補新版ポリマーの難燃化（大成社）”64～69頁、（1992）に記載がある。リン系ハロゲン含有難燃剤の具体的代表例としては、トリス（β-クロロエチル）ホスフェートがある。

【0016】アンチモン酸化物はハロゲン系難燃剤との組み合わせで優れた難燃効果を発現するもので、この最も代表的な例は三酸化アンチモン、五酸化アンチモンである。本発明のプラスチック廃棄物の処理法において、熱分解時の圧力は、基本的には低い程好ましい。好ましい圧力は100 mmHg以下、さらに好ましくは30 mmHg以下、最も好ましくは10 mmHg以下である。減圧度が低いと除去効率が低下して好ましくない。

【0017】本発明のプラスチック廃棄物の処理法において、その熱分解温度は含まれる難燃剤の分解温度以上、プラスチックの分解温度以下であることが、基本的に好ましい。しかし、これらの分解温度はプラスチック種や難燃剤種の単味の特性のみによって決まるものではない。例えばその組成や、その他の微量の混合物、例えば無機フィラーや安定剤等の存在によっても大きくことになる。熱分解装置の形状、能力にもよるが、一般的に言って公知のプラスチック廃棄物の熱分解条件もしくはそれよりも若干低い温度条件で熱分解することが好ましい。含まれる重合体がポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレンの場合の好ましい熱分解温度は300～600℃、さらに好ましくは350～500℃の範囲である。熱分解温度が低いと処理速度が低下し、熱分解温度が余りに高いと熱分解油に含まれるアンチモン等が増大し好ましくない。

【0018】熱分解に用い得る装置は特に限定されるものではない。通常の反応釜タイプであっても良いし、押し出し機タイプの装置あるいは各種のプラスチックのミキサータイプであってもよい。基本的にプラスチックを混合できる何らかの攪拌機を有する熱分解装置と生成した難燃剤分解物を、減圧下に除去できる関連設備および減圧装置等が必要である。

【0019】本発明のプラスチック廃棄物の処理法においては、熱分解装置で熱分解されたガスは、冷却器で凝縮してされ、ハロゲン化アンチモン化合物類および難燃剤分解物が回収される。また、非凝縮性のガス、具体的にはハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス等も生成する。これらは無機中和剤あるいはその水溶液、水分散液等により吸収、除去することができる。

【0020】無機中和剤は、基本的に難燃剤が分解して発生する強酸性物質、即ち塩素、塩化水素、臭素あるいは臭化水素等と反応して、塩を作る無機化合物である。好ましい無機中和剤は、IA、IIAあるいはIIIB金属の酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩である。特に好ましい具体例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウ

ム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミ、水酸化アルミおよび炭酸アルミを挙げることができる。最も好ましい無機中和剤は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】

【実施例1～3および比較例1】初めにモデルプラスチック廃棄物を準備した。表1の組成のハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むハイインパクトポリステレンを準備した。これらは、直径約3mmのペレットに加工した後、熱分解実験に使用した。次に熱分解実験を実施した。ポリマー投入口、攪拌器、気化ガス出口を備えた100mlの石英フラスコを準備する。さらにこれに接続する形で、冷却管および受器を準備する。フラスコにプラスチック廃棄物 30gを仕込み、装置内を窒素置換した後、真空ポンプにて、表2記載の減圧度にて徐々に加熱し、次いで一定温度に保つ。

【0023】温度の上昇に伴ってポリマーは軟化し、次いで分解ガスが徐々に発生する。このガスは水を流した\*

\*冷却管で凝縮、液化し、受器に貯まる。一部発生した非凝縮性のガスは、水酸化ナトリウムの粒を詰めた吸気管を通して真空ポンプに至る。流出成分が約15%に達した時点で、熱分解を終了する。この時の実際の残存プラスチック量（固体燃料）の割合を実験結果として表2に記載する。

【0024】

【実施例4～6】デカブロモジフェニルエーテルに変えて、実施例4では他の臭素系難燃剤であるTBAエポキシオリゴマー（阪本薬品製 SR-T7040）、実施例5では塩素系難燃剤であるデクロランプラス、実施例6では含ハロゲンリン酸エステル系難燃剤であるトリス（β-クロロエチル）ホスフェートを用い、それ以外は実施例1と同様に実施した。即ち、フラスコ内圧10mmHgで実施した。実験結果を表3に示す。

【0025】

【実施例7～8】ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物として、実施例7はポリプロピレン、実施例8はポリエチレンを用いて実施した。それ以外は実施例1と同様に実施した。実験結果を表4に示す。

【0026】

【表1】

組成		組成比
ハイインパクトポリステレン *1		100重量部
ハロゲン系難燃剤（デカブロモジフェニルエーテル）		10重量部
無機系難燃剤（三酸化アンチモン）		3重量部

備考 \*1 HIPS8117 旭化成工業株式会社製

※ ※【表2】

熱分解テスト結果

	フラスコ内圧 (mmHg)	固体燃料 *1 の回収率 (%)	固体燃料の *2 アンチモン含量 (%)	固体燃料の臭気 *3
実施例1	10	79	0.027	若干の臭気
実施例2	30	81	0.045	若干の臭気
実施例3	100	84	0.12	中程度の臭気
比較例1	常圧	83	1.4	著しい悪臭

備考 \*1 全仕込み量に対するアンチモン除去操作後のフラスコ残存成分、即ち固体燃料の重量率

\*2 固体燃料に含まれるアンチモン原子の重量濃度

\*3 多人数の人による感覚臭気評価

【表3】

【0028】

熱分解テスト結果

	ハロゲン系難燃剤 の種類	固体燃料の 回収率 (%)	固体燃料の アンチモン含量 (%)	固体燃料の臭気
実施例4	テトラブロモビス フェノールA	81	0.042	若干の臭気
実施例5	デクロランプラス	79	0.048	若干の臭気
実施例6	トリス(β-クロロ エチル)ホスフェート	82	0.051	若干の臭気

\* \* 【表4】

熱分解テスト結果

	プラスチック種	固体燃料の 回収率 (%)	固体燃料の アンチモン含量 (%)	固体燃料の臭気
実施例7	ポリプロピレン	79	0.44	若干の臭気
実施例8	ポリエチレン	82	0.40	若干の臭気

【0029】

【0030】

【発明の効果】ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物を、本発明の方法で処理すると、ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含む

プラスチック廃棄物のリサイクル、特に固体燃料化リサイクルが、効果的に達成できる。これにより、ハロゲン系難燃剤およびアンチモン酸化物を含むプラスチック廃棄物のリサイクルが容易に達成できる。